



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : G01N 21/39</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/10895</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juli 1991 (25.07.91)</p>		
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00031</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Januar 1991 (10.01.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 00 584.4 10. Januar 1990 (10.01.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MÜTEK GMBH [DE/DE]; Arzberger Straße 10, D-8036 Herrsching (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PREIER, Horst [DE/DE]; Xantener Straße 20, D-1000 Berlin 15 (DE). WACHERNIG, Hanno [DE/DE]; Neudiessener Straße 6, D-8918 Diessen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>(74) Anwälte: BOHNENBERGER, Johannes usw. ; Meissner, Bolte & Partner, Postfach 86 06 24, D-8000 München 86 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00031</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Januar 1991 (10.01.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 00 584.4 10. Januar 1990 (10.01.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MÜTEK GMBH [DE/DE]; Arzberger Straße 10, D-8036 Herrsching (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PREIER, Horst [DE/DE]; Xantener Straße 20, D-1000 Berlin 15 (DE). WACHERNIG, Hanno [DE/DE]; Neudiessener Straße 6, D-8918 Diessen (DE).</p>	<p>(74) Anwälte: BOHNENBERGER, Johannes usw. ; Meissner, Bolte & Partner, Postfach 86 06 24, D-8000 München 86 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00031</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Januar 1991 (10.01.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 00 584.4 10. Januar 1990 (10.01.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MÜTEK GMBH [DE/DE]; Arzberger Straße 10, D-8036 Herrsching (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PREIER, Horst [DE/DE]; Xantener Straße 20, D-1000 Berlin 15 (DE). WACHERNIG, Hanno [DE/DE]; Neudiessener Straße 6, D-8918 Diessen (DE).</p>	<p>(74) Anwälte: BOHNENBERGER, Johannes usw. ; Meissner, Bolte & Partner, Postfach 86 06 24, D-8000 München 86 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			

(54) Title: **PROCESS AND DEVICE FOR DETERMINING THE CONCENTRATION OF ISOTOPES**

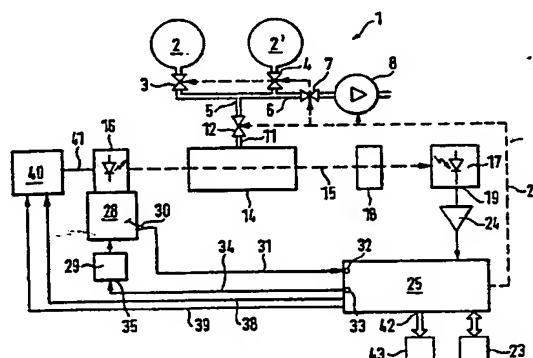
(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONZENTRATIONSBESTIMMUNG VON ISOTOPEN**

(57) Abstract

To determine the concentration of isotopes in a sample by radiation absorption spectrometry, the damping of a radiation generated by a laser diode, whose wavelength can be varied by means of adjusting parameters, is determined as it passes through the sample. The concentration is derived from the ratio of the dampings of the absorption lines of the isotopes. The wavelength of the radiation is adjusted on a weak absorption line of the most concentrated isotope in the sample at which slight damping occurs. The intensity of the radiation at this wavelength after it passes through the sample is measured and stored. The radiation is then adjusted on a strong absorption line of the least concentrated isotope in the sample at which greater damping occurs. The intensity of the radiation at this wavelength after passing through the sample is measured and stored. The concentrations of the isotopes are derived from the ratios of the intensities.

(57) Zusammenfassung

Zur Konzentrationsbestimmung von Isotopen in einer Probe mittels Strahlungsabsorptionsspektrometrie wird die Dämpfung einer von einer Laserdiode erzeugten Strahlung, deren Wellenlänge über Einstellparameter veränderbar ist, beim Durchgang durch die Probe festgestellt. Aus dem Verhältnis der Dämpfungen bei Absorptionslinien der Isotopen wird die Konzentration hergeleitet. Es wird vorgeschlagen, die Wellenlänge der Strahlung auf eine zu messende schwache Absorptionslinie des häufigeren Isotops in der Probe einzustellen, bei welcher eine geringe Dämpfung erfolgt. Die Intensität der Strahlung bei dieser Wellenlänge nach Durchgang durch die Probe wird gemessen und gespeichert. Die Strahlung wird dann auf eine zu messende starke Absorptionslinie des selteneren Isotops der Probe eingestellt, bei welcher eine größere Dämpfung erfolgt. Die Intensität der Strahlung bei dieser Wellenlänge nach Durchgang durch die Probe wird gemessen und gespeichert. Aus den Intensitätsverhältnissen werden die Konzentrationen der Isotopen hergeleitet.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Verfahren und Vorrichtung zur Konzentrationsbestimmung von Isotopen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konzentrationsbestimmung von Isotopen nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 13.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist aus der US 46 84 805 bekannt. Hierbei wird ein Laser verwendet, dessen Ausgangsstrahlung über einen Strahlteiler in zwei Strahlengänge aufgeteilt wird. Der eine Strahlengang verläuft durch eine Meßküvette mit der darin enthaltenen Probe, der andere läuft durch eine zweite Meßküvette, die ebenfalls mit der Probe gefüllt ist. Über Detektoren werden die Strahlungsintensitäten in den beiden Strahlengängen nach Durchlaufen der Probe gemessen. Die Strahlung wird

-2-

1 hierbei nacheinander so abgestimmt, daß zunächst die Absorp-
tionslinie des häufigeren Isotops und danach die Absorptions-
linie des selteneren Isotops "getroffen" wird. Durch eine, dem
einen Detektor nachgeschaltete Verzögerungseinrichtung und
5 eine dem anderen Detektor zugeordnete Ausblendschaltung wird
erreicht, daß beide, den Absorptionen entsprechenden Signale
gleichzeitig einem Differenzverstärker zuführbar sind. Durch
mechanisches Verlängern oder Verkürzen der einen Meßküvette
kann erreicht werden, daß beide Detektoren im wesentlichen die-
10 selbe Strahlungsintensität aufnehmen bzw. anzeigen. Durch eine
Messung der Längenänderung können somit Konzentrationsverhält-
nisse bzw. Änderungen in den Konzentrationsverhältnissen er-
faßt werden. Insbesondere dreht es sich hierbei um die Analyse
von Atemluft. Das bekannte Verfahren setzt somit eine aufwen-
15 dige Mechanik voraus. Darüberhinaus bzw. durch diese Voraus-
setzung werden die Meßempfindlichkeit bzw. Meßgenauigkeit ver-
schlechtert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren und Vor-
20 richtung der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubil-
den, daß eine zuverlässige und genaue Konzentrationsbestimmung
in einfacher Weise erzielt wird.

Diese Aufgabe wird verfahrensmäßig durch die im Kennzeichen
25 des Anspruches 1 und vorrichtungsmäßig durch die im Kennzei-
chen des Anspruches 13 angegebenen Merkmale gelöst.

Ein wesentlicher Punkt der Erfindung liegt also darin, daß
einerseits nur eine einzige Probe (in einer einzigen Meßküvet-
30 te) mittels eines einzigen Strahlengangs untersucht wird, an-
dererseits aber die Frequenzabstimmung derart erfolgt, daß die
Absorptionslinien ähnlich stark sind bzw. die Strahlungsab-
sorption bei den entsprechenden Wellenlängen im wesentlichen
gleich groß ist. Vorzugsweise werden als Absorptionslinien
35 solche gewählt, deren Absorptionen in einem Verhältnis zw-
ischen 0,5 und 1,5 zueinander liegen. Dadurch ist gewährlei-
stet, daß der Detektor in einem günstigen Arbeitsbereich be-
trieben und die Ausgangssignale des Detektors in ein und der-

-3-

- 1 selben Schaltung ohne Umschaltung einer Verstärkung oder dergleichen verarbeitet werden können.

Die Genauigkeit wird dann besonders hoch, wenn die Absorptions-
5 linien in ihrer gesamten Breite durch sukzessive Verschiebung
-Scannen- der Wellenlänge der Strahlung abgetastet werden. Die
resultierenden Intensitäten werden festgestellt, so daß man
dann lediglich deren Minimalwerte weiterverwenden kann, welche
einer maximalen Absorption entsprechen. Die Intensitäten der
10 Strahlung neben den Absorptionslinien werden als Korrekturwerte
festgestellt, gespeichert und der weiteren Berechnung zugrunde
gelegt.

Um den Datenverarbeitungsaufwand bzw. die Speicherkapazität der
15 Einrichtung zu minimieren und die Arbeitsgeschwindigkeit zu erhöhen,
ist es von Vorteil, wenn man die Wellenlänge in diskreten
Schritten verschiebt und hierbei die Schrittbreite während
der Abtastung der Absorptionslinien geringer wählt als in den
übrigen Bereichen. Dadurch kann die maximale Absorption sehr
20 genau festgestellt werden, ohne dabei unnötig viele Abtast-
schritte für die Bestimmung des Untergrunds zu benötigen.

Da die Wellenlänge der Strahlung nicht von vornherein vorgegeben
ist, sondern von verschiedenen Parametern (Temperatur,
25 Strom) abhängt, wird bei einer besonders bevorzugten Ausführungs-
form der Erfindung eine Vielzahl von Absorptionslinien
im Bereich um mindestens eine der interessierenden Absorptions-
linien als Muster gespeichert. Man verändert nun die Wellen-
länge der Strahlung über diesen Bereich und stellt das Muster
30 der Strahlungsintensität nach Durchgang durch die Probe fest.
Über einen Vergleich des gespeicherten Musters mit dem festge-
stellten Muster kann nun eine exakte Kalibrierung durchgeführt
werden. Wichtig ist hierbei, daß es sich bei dem "Muster" um
einen relativen Absorptionsverlauf handelt, also über die Ab-
35 solutwerte der Absorption zunächst nichts bekannt sein muß.
Durch Anwendung der an sich bekannten Verfahren zur Musterer-
kennung, z.B. einer Kreuzkorrelation zwischen dem gespeicher-
ten und dem festgestellten Muster, ist somit in exakter und

1 dennoch relativ einfacher Weise eine Kalibrierung möglich. Ins-
besondere kann in einem Erkennungsschritt die Wellenlänge der
Strahlung so lange verstellt werden, bis eine Übereinstimmung
der festgestellten Amplitudenverhältnisse der Absorptionslinien
5 zueinander mit den Amplitudenverhältnissen der gespeicherten
Amplitudenverhältnisse besteht, um daraus die zu messenden Ab-
sorptionslinien zu bestimmen bzw. die entsprechenden Einstell-
parameter (Temperatur, Strom) für die Strahlungsquelle festzu-
legen.

10

Vorzugsweise unterwirft man die Strahlung nach Durchgang durch
die Probe einer Bandfilterung (direkt vor Auftreffen auf den
Detektor), deren Durchlaßbandbreite die beiden Absorptionsli-
nien möglichst eng umfaßt, ohne sie jedoch in ihrer Höhe zu
15 verändern. Dadurch werden Störeinflüsse, die zu Rauschen füh-
ren, verringert.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird (ge-
gebenenfalls zusätzlich) eine Kalibrierung der Einstellparame-
20 ter (Temperatur, Strom) für die Strahlungsquelle in Überein-
stimmung mit der Bandfilterung durchgeführt. Insbesondere han-
delt es sich hierbei um eine "Grob-Abstimmung", da verfügbare
Bandfilter (Monochromatoren, Etalons) gemessen an der Breite
von Absorptionslinien sehr breitbandig sind.

25

Bei der Bestimmung des Isotopenverhältnisses von $^{12}\text{CO}_2$ zu
 $^{13}\text{CO}_2$, z.B. bei der Atemgasanalyse, ist es von Vorteil, wenn
man die Absorptionslinien von $2295,796\text{ cm}^{-1}$ und $2295,846\text{ cm}^{-1}$
wählt.

30

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich
aus den Unteransprüchen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispie-
35 les näher erläutert, zu dessen Verdeutlichung die beiliegenden
Abbildungen dienen. Hierbei zeigen

Fig. 1 ein Blockschaltbild einer Ausführungsform der Erfin-

1 dung, und

Fig. 2 den Intensitätsverlauf des Detektorsignals in Abhängigkeit von der Wellenzahl nach Durchgang durch eine Probe.

5 Die in Fig. 1 dargestellte Ausführungsform der Erfindung zur Bestimmung der Konzentration bzw. des Konzentrationsverhältnisses von Isotopen ist für die Untersuchung von gasförmigen Proben gedacht. Hierbei ist ein Probenentnahmesystem 1 vorgesehen, an welches Probebeutel 2 anschließbar sind, die mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt werden. Bei dem Gas in den Probebeuteln 2 kann es sich beispielsweise um Atemgas eines Patienten handeln. Die Probebeutel 2 sind auf Stutzen aufgeschoben, die über Magnetventile 3, 4 mit einer Hauptleitung 5 verbunden sind. Die Hauptleitung 5 des Probenentnahmesystems ist zum
10 einen mit einer Evakuierungsleitung 6 verbunden, die (gegebenenfalls unter Zwischenschaltung eines Reservoirbehälters) über ein Pumpenmagnetventil 7 an eine Vakuumpumpe 8 angeschlossen ist. Zum anderen ist die Hauptleitung 5 über ein Meßmagnetventil 12 mit einer Meßleitung 11 verbunden. Die Meßleitung 11
15 mündet in eine Meßküvette 14.
20

Wenn die Magnetventile 3 und 4 geschlossen und das Pumpenmagnetventil 7 sowie das Magnetventil 12 geöffnet sind, kann mit Hilfe der Vakuumpumpe 8 in der Meßküvette 14 ein Vakuum erzeugt werden. Wenn ein gewünschter Enddruck erreicht ist (vorzugsweise kleiner als 10^{-2} Torr), wird das Pumpenmagnetventil 7 geschlossen. Durch Öffnen des Magnetventils 3 kann der Inhalt des zugeordneten Probenbeutels 2 in die Meßküvette 14 eingebracht werden. Die Volumenverhältnisse sowie der mit der Vakuumpumpe 8 erzeugte Unterdruck sind dabei so gewählt, daß
25 sich im Inneren der Meßküvette 14 ein Druck von etwa 1 bis 10 Torr einstellt. Nach dem Durchführen einer Messung wird die Meßküvette 14 mit Hilfe der Vakuumpumpe 8 leergepumpt, so daß durch Öffnen des Magnetventils 4 der Inhalt des zweiten Probenbeutels 2 in die Meßküvette 14 eingebracht werden kann.
30
35

Ein Problem stellt die Probenaufgabe insofern dar, als die Meßküvette einen "Memory-Effekt" aufweist, also Proben-Moleküle an

1 der Küvetten-Innenwand haften bleiben. Besonders problematisch
ist dieser Memory-Effekt insofern, als der Memory-Effekt für
unterschiedliche Isotope verschieden stark ist. So z.B. bleibt
H₂O₁₈ stärker an den meisten Materialien hängen als H₂O₁₆. Bei
5 einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind darum Ein-
richtungen vorgesehen, um die Meßküvette 14 aufzuheizen und/
oder zu spülen. Bei einer weiteren, in den Abbildungen nicht
gesondert gezeigten Ausführungsform der Erfindung ist ein Ma-
gazin von Küvetten 14 vorgesehen, die nacheinander zur Unter-
10 suchung von Proben mit der Meßleitung 11 verbindbar sind.

Die Meßküvette 14 befindet sich in einem Strahlengang 15 zwi-
schen einer Strahlungsquelle 16 und einem im Infrarotbereich
empfindlichen breitbandigen Detektor 17. Unmittelbar vor dem
15 Detektor 17 ist ein schmalbandiges StrahlungsfILTER 18 vorge-
sehen, dessen Filterdurchlaßbereich durch die in der Fig. 2
dargestellten vorderen und hinteren Flanken 9 und 10 angedeu-
tet ist.

20 Die Meßküvette 14, die Strahlungsquelle 16 und das Strahlungs-
filter 18 sind vorzugsweise in einer Kammer untergebracht, um
sicherzustellen, daß sich zwischen der Meßküvette 14, der
Strahlungsquelle 16 und dem StrahlungsfILTER 18 keine stören-
den Gase befinden. Diese (in der Zeichnung nicht dargestellte)
25 Kammer kann mit einem nicht-störenden Gas gefüllt oder evaku-
iert sein.

Fig. 2 zeigt den Verlauf der Intensität des am Ausgang 19 des
Detektors 17 auftretenden Detektorsignals, wenn die Strahlungs-
30 quelle 16 über einen Frequenzbereich durchgestimmt wird, der
den Filterdurchlaßbereich einschließt. Hierbei ist die Meßkü-
vette 14 mit Atemgas bei einem Druck von etwa 1 bis 10 Torr
gefüllt. Der Intensitätsverlauf ist über die Frequenz bzw. die
Wellenzahl der Strahlung aufgetragen. Diese Auftragungsweise
35 entspricht wiederum der Zeit, wenn die Strahlungsquelle perio-
disch über einen vorgegebenen Frequenzbereich durchgestimmt
wird.

-7-

1 Wie man in Fig. 2 erkennt, umfaßt der Filterdurchlaßbereich
einen Frequenzbereich, in welchem zwei Absorptionslinien auf-
treten. Die in Fig. 2 linke erste Absorptionslinie 21 ist einer
Wellenzahl von $2295,769 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Sie rührt von einer
5 schwachen Absorptionslinie des häufigeren Isotops $^{12}\text{CO}_2$ her.

Die in Fig. 2 dargestellte rechts hiervon liegende zweite Ab-
sorptionslinie 22 ist einer Wellenzahl von $2295,846 \text{ cm}^{-1}$ zu-
geordnet und rührt von einer starken Absorptionslinie des sel-
10 teneren Isotops $^{13}\text{CO}_2$ her. Der gegenüber der ersten Absorp-
tionslinie 21 in Fig. 2 etwas geringere Intensitätsabfall
rührt daher, daß die größere Linienstärke durch eine kleinere
Konzentration kompensiert oder (je nach den Konzentrationsver-
hältnissen) überkompensiert wird.

15 Aus dem anhand der Fig. 2 ersichtlichen Verlauf der Intensität
des Detektorsignals des Detektors 17 ist ersichtlich, daß zur
Erfassung des Konzentrationsverhältnisses von $^{12}\text{CO}_2$ zu $^{13}\text{CO}_2$
ein Filterdurchlaßbereich vorgesehen ist, der über den Bereich
20 hinausgeht, der durch die beiden Wellenzahlen bestimmt ist.
Wesentlich ist hierbei, daß dieser Filterdurchlaßbereich an
einer Stelle liegt, an der das häufigere Isotop $^{12}\text{CO}_2$ eine
schwache Linie und das seltenere Isotop $^{13}\text{CO}_2$ eine starke Li-
nie aufweist. Weitere Linien dieser Gase oder anderer in der
25 Atemluft vorkommender Gase sind in dem Filterdurchlaßbereich
nicht vorhanden. Statt der angegebenen Absorptionslinien kön-
nen auch andere Absorptionslinien verwendet werden, welche die
eben erwähnten Eigenschaften haben, also starke Absorptionsli-
nien des seltenen und schwache Absorptionslinien des häufige-
30 ren Isotops darstellen. Es kommt hierbei nicht auf die Reihen-
folge der Absorptionslinien, sondern lediglich darauf an, daß
sie möglichst eng benachbart sind. Wenn zwischen ihnen keine
weiteren Absorptionslinien liegen, so läßt sich das erfin-
dungsgemäße Verfahren besonders leicht durchführen bzw. kann
35 die Messung besonders schnell erfolgen.

Der anhand der Fig. 2 gezeigte Filterdurchlaßbereich des
schmalbandigen Filters 18 legt auch den Frequenz- oder Wellen-

1 längenbereich fest, in welchem die Strahlungsquelle 16 Strah-
lung abgeben soll. Das Filter 18 kann als Monochromator oder
Etalon gegebenenfalls zusammen mit einem Interferenzfilter
5 ausgebildet sein und dient neben der Selektion der zwei ausge-
wählten Absorptionslinien 21 und 22 zur Unterdrückung von Hin-
tergrundstrahlung in den Detektor 17. Dadurch ist ein konstan-
ter Detektor-Arbeitspunkt gewährleistet. Lasermode, die außer-
halb dieses Durchlaßbereiches liegen, erreichen den Detektor
nicht. Die dem Detektor 17 und der als Laser ausgebildeten
10 Strahlungsquelle 16 zugeordnete Optik ist in Fig. 1 aus Grün-
den der Vereinfachung nicht dargestellt.

Bei der Auswahl der Absorptionslinien 21 und 22 wurde berück-
sichtigt, daß sich die Linienstärke der ersten Absorptionsli-
15 nie 21 zur Linienstärke der zweiten Absorptionslinie 22 umge-
kehrt verhält, wie das natürliche Isotopenverhältnis zwischen
den Isotopen $^{12}\text{CO}_2$ zu $^{13}\text{CO}_2$. Dieses Verhältnis beträgt etwa
100 : 1. Demgemäß ist das Verhältnis der Linienstärken 1 : 100.
Auf diese Weise wird erreicht, daß die erste Absorptionslinie
20 21 und die zweite Absorptionslinie 22 im Intensitätsverlauf
des Detektorsignals am Ausgang 19 des Detektors 17 etwa gleich
groß sind, so daß sich Veränderungen gegenüber dem natürli-
chen Isotopenverhältnis besonders leicht und ohne Übersteue-
rungsprobleme erfassen lassen.

25 Der Ausgang 19 des Detektors 17 ist mit dem Eingang eines
Verstärkers 24 verbunden, dessen Ausgang am Eingang einer
Signalverarbeitungseinrichtung 25 angeschlossen ist. Die Sig-
nalverarbeitungseinrichtung 25 erfaßt die Meßwerte für die
30 Berechnung des Isotopenverhältnisses, bereitet die erfaßten
Daten auf und speichert sie in einem Speicher 23.

Die Signalverarbeitungseinrichtung 25 übt weiterhin eine Steu-
erungsfunktion aus. Hierzu ist sie mit Ausgängen über Leitun-
35 gen 27 mit der Vakuumpumpe 8 und den Magnetventilen 3, 4, 5
und 7 verbunden. Auf diese Weise ist eine automatische Steu-
erung der Probenentnahme möglich.

-9-

1 Weiterhin ist die Signalverarbeitungseinrichtung 25 über einen
Ausgang 33 mit einem Eingang 35 eines Temperaturreglers 29 ver-
bunden, der mit seinem Ausgang eine Kühleinrichtung 28 ansteu-
ert, die beispielsweise als thermoelektrischer Kühlkörper aus-
5 gebildet ist. Die Temperatur der Kühleinrichtung 28 wird über
einen Temperaturfühler 30 abgetastet, dessen Ausgangssignale
über eine Leitung 31 auf den Eingang 32 der Signalverarbei-
tungseinrichtung 25 geführt werden. Über diese Anordnung ist
somit eine Regelung der Temperatur der Kühleinrichtung 28
10 möglich. Selbstverständlich kann diese auch in einer anderen
Art und Weise ausgeführt sein.

Auf der Kühleinrichtung 28 ist die Strahlungsquelle 16 in wär-
meleitender Verbindung angebracht. Die Strahlungsquelle 16 ist
15 bei dieser Ausführungsform als PbTe DH-Laser ausgebildet, des-
sen Temperatur je nach der gewünschten Wellenlänge der Aus-
gangsstrahlung zwischen 20 K und 120 K bei Dauer-Betrieb
des Lasers und bis hinauf bis zu 300 K im gepulsten Betrieb
gehalten wird. Selbstverständlich kann die Regelung der Tem-
peratur auch über einen gesonderten Regelkreis durchgeführt
20 werden, so daß dann aus der Signalverarbeitungseinrichtung
25 lediglich der Soll-Wert für die Temperatur an den Regler
29 zu übermitteln ist.

25 Die Strahlungsquelle 16 ist über eine Leitung 41 mit einer
Stromsteuerungseinrichtung 40 verbunden. Die Stromsteuerungs-
einrichtung 40 weist zwei Eingänge auf, die über Leitungen
38 und 39 mit der Signalverarbeitungseinrichtung 25 verbunden
sind. Über den einen Eingang ist ein konstanter Grundstrom,
30 über den anderen Eingang ein überlagerter periodischer Modu-
lationsstrom einstellbar, welche (zusammen) der Strahlungs-
quelle 16 zugeführt werden. Die Stärke des Grundstroms liegt
zwischen 300 mA und 2 A, die Amplitude des Modulationsstroms
um 20 mA. Das Verhältnis von Modulationsstrom zu Grundstrom
wird etwa zu 1/10 gewählt. Zur Vorgabe desjenigen Bereiches,
35 in welchem die Strahlungsquelle arbeitet, können zum einen
der Grundstrom, zum anderen die Temperatur eingestellt werden.
Der während der eigentlichen Messung beim Scannen zu über-

1 streichende Bereich wird über den Modulationsstrom eingestellt.
Die Modulationsfrequenz beträgt einige Hertz.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgt durch genaues Ausmessen
5 der Absorptionsmaxima und der zugehörigen Basispunkte (Unter-
grund), die z.B. durch eine Polynomannäherung der Intensitä-
ten der nicht absorbierten Strahlung im Bereich der Absorp-
tionslinien gewonnen wird. Der Modulationsstrom kann auch
10 selbst mit einer Modulationsfrequenz von einigen Kilohertz
(zusätzlich) moduliert sein, um den Einsatz der Derivativ-
spektroskopie zu gestatten, bei der die erste Ableitung für
die Zeitpunktsbestimmung oder Frequenzbestimmung und die
zweite Ableitung für die Konzentrationsbestimmung und damit
die Bestimmung des Konzentrationsquotienten benötigt wird.

15 Vorzugsweise geschieht die Abtastung der Ausgangssignale aus
dem Detektor 17 derart, daß im Bereich des Absorptionsmaxi-
mums jeweils mit einer höheren Abtastrate abgetastet wird
als im Bereich des Hintergrunds.

20 Beim Durchstimmen der Strahlungsfrequenz ergibt sich am De-
tektor 17 eine Signalfolge, die den zwei Absorptionslinien
21 und 22 in der in Fig. 2 dargestellten Weise zuzuordnen
ist. Als Abszisse ist in dieser Abbildung die Wellenzahl
25 bzw. die Zahl nach Beginn des Modulationsminimums aufgetra-
gen. Hierbei wird ein monotoner Zusammenhang zwischen Zeit
und Frequenz bzw. Wellenzahl angenommen. Am Ausgang 19 des
Detektors 17 steht nur dann ein Ausgangssignal an, wenn die
Strahlung innerhalb des Filterdurchlaßbereiches des Filters
30 zwischen dessen Flanken 9 und 10 liegt.

Die den Absorptionslinien 21 und 22 zugeordneten Detektorsig-
nale werden in der Signalverarbeitungseinrichtung 25 zur Be-
stimmung des Isotopenverhältnisses weiterverarbeitet. Aus dem
35 Betrag des Intensitätsabfalls der Strahlung kann bei bekann-
ten Absorptionskoeffizienten aus dem Beer-Lambert'schen Ge-
setz die Molekülkonzentration für beide Isotopen berechnet
werden, wenn die Länge der Meßküvette 14 bekannt ist. Da die

-11-

- 1 Absorptionssignale beider Isotopen in gleicher Weise vom Druck
abhängen, werden bei der Quotientenbildung diese Abhängigkei-
ten eliminiert. Für die Bestimmung des Isotopenverhältnisses
sind somit sowohl der Druck in der Probe als auch die Intensi-
5 tät der Strahlungsenergie vor Durchgang durch die Meßküvette
bzw. die Probe unerheblich bzw. müssen nicht bekannt sein. Die
Messung der Höhe der Absorption bzw. der Absorptionssignale
(oder alternativ der zweiten Ableitungssignale hiervon) reicht
aus.
- 10 Wenn die Strahlungsquelle schon soweit korrekt hinsichtlich
des Grundstromes, des Modulationsstromes und der Temperatur
eingestellt ist, daß die beiden Absorptionslinien 21 oder 22
"eingefangen" werden und im Detektorsignal erscheinen, so kann
15 eine der beiden Absorptionslinien zur Stabilisierung des Fre-
quenzdurchstimmereiches (über den Modulationsstrom) dienen.
Bei einer kontinuierlichen Ablenkung kann somit die Zeit ent-
sprechend einer bestimmten Wellenlänge, bei der das Minimum
des der Absorptionslinie zugeordneten Signals nach Modulations-
20 beginn erscheint, in der Signalverarbeitungseinrichtung 25 re-
gistriert werden. Bei einer Veränderung kann dann der Grund-
strom und/oder die Temperatur nachgeregelt werden. Selbstver-
ständlich funktioniert diese Nachregelung nur bei gefüllter
Meßküvette 14.
- 25 Ein Problem bei Bleisalzlasern liegt darin, daß die Wellenlän-
ge der Strahlung nicht in eindeutig reproduzierbarer Weise über
längere Zeit hinweg von den Betriebsparametern (Temperatur,
Strom) abhängig ist. Insbesondere ändert sich die Emissions-
30 frequenz bei längerem Betrieb, beim Aufheizen, beim Lagern bei
Raumtemperatur und beim Wiederabkühlen. Das im folgenden be-
schriebene Verfahren zur automatischen Korrektur bzw. Einstel-
lung der Laser-Betriebsparameter, über welches eine Durchstim-
mung über die ausgewählten Absorptionslinien gewährleistet
35 wird, wird ebenfalls als im Rahmen der Erfindung befindlich be-
trachtet.

Zur Durchführung dieses erfinderischen Verfahrens ist in der

-12-

- 1 Vorrichtung ein Speicher vorgesehen, in welchem die Betriebsdaten der Strahlungsquelle 16 speicherbar sind. Beim Einschalten der Vorrichtung wird (nach Füllung der Meßküvette 14 mit Probegas) die Strahlungsquelle 16 zunächst auf die Temperatur eingestellt, die beim letzten Betrieb der Vorrichtung zu befriedigenden Resultaten führte. Nach Erreichen dieser Temperatur wird, die Stromversorgung für die Strahlungsquelle ebenfalls auf den beim letzten Betrieb gespeicherten Wert gebracht.
- 10 Wenn am Detektor nun nach dem Einschalten keine Laserstrahlung erscheint, wird zunächst die Temperatur des Kühlkörpers 18 bzw. der Strahlungsquelle um einen fest eingestellten Betrag, z.B. um 10 K mit Hilfe der Signalverarbeitungseinrichtung 25 abgesenkt. Während des Abkühlens wird das am Ausgang 19 des Detektors 17 auftretende Detektorsignal beobachtet.

- Sobald ein Detektorsignal erscheint, wird die entsprechende Ist-Temperatur über den Temperaturfühler 30, die Leitung 31 und den Temperaturmeßeingang 32 in der Signalverarbeitungseinrichtung 25 registriert und als Soll-Temperatur für den Temperaturregelvorgang festgehalten. Erscheint beim Abkühlen kein Ausgangssignal am Detektor 17, so wird die Strahlungsquelle 16 ausgehend von der eingangs genannten letzten Temperatur erwärmt. Auch hierbei wird beobachtet, ob am Ausgang 19 des Detektors 17 ein Signal erscheint.

- Selbstverständlich läßt sich dieser Vorgang der "Temperaturabtastung" mehrmals wiederholen, bis ein Temperaturbereich untersucht wurde, innerhalb dessen erfahrungsgemäß ein korrektes Ergebnis erzielbar sein muß. Kann im gesamten so überprüften Temperaturbereich keine Strahlung am Detektor 17 festgestellt werden, so liegt ein Service-Fall vor, der über eine entsprechende Anzeigeeinrichtung angezeigt wird.

- 35 Wenn am Ausgang 19 des Detektors 17 eine Strahlung registriert wird, die somit innerhalb des Durchlaßbereiches des Filters 18 liegt, so wird geprüft, ob die zwei Absorptionslinien 21 und 22 ebenfalls erfaßt werden. Hierzu wird die Temperatur der Strah-

-13-

- 1 lungsquelle 16 bzw. der Kühleinrichtung 28 so lange in kleinen
Schritten verändert, bis die beiden Linien in einem geeigneten
Bereich hinsichtlich des Grundstromes liegen. Da die Wellenlän-
gen bekannt sind, bei welchen diese Linien liegen, kann nunmehr
5 eine Kalibrierung des Stromes zur Ansteuerung der Strahlungs-
quelle 16 bezüglich der Wellenlänge erfolgen.

- Das obige Beispiel hat sich auf die Ausführungsform der Erfin-
dung bezogen, die anhand der Fig. 2 erläutert wurde, wobei es
10 sich bei den dort gezeigten Linien um solche handelt, die bei
der Atemgasanalyse Verwendung finden können. Bei einer bevor-
zugten Ausführungsform der Erfindung ist nun ein "Atlas" von
Absorptionslinien gespeichert. Anhand eines Vergleichs des
über den Detektor 17 festgestellten Absorptionslinien-Musters
15 mit dem Katalog ist es möglich, den Emissionswellenlängenbe-
reich festzustellen, in welchem die Strahlungsquelle 16 gerade
arbeitet. Insbesondere werden hierbei die Amplitudenverhält-
nisse der festgestellten Absorptionslinien zueinander mit den
gespeicherten Amplitudenverhältnissen verglichen. Dadurch ist
20 es möglich, die Temperatur der Strahlungsquelle von Anfang an
in der richtigen Richtung (zu höheren bzw. zu niedrigeren Wer-
ten) zu verschieben. Es erfolgt also hier eine echte "Muster-
erkennung", wobei aus diesem Fachgebiet bekannte Grundelemente
(z.B. die Durchführung einer Kreuzkorrelation zwischen gespei-
25 cherten und festgestellten Mustern) anwendbar sind.

- Werden bei diesem "Regelvorgang" keine brauchbaren Signale
(Absorptionslinien) gefunden, so liegt eine Störung vor, die
im Rahmen einer Serviceleistung von geschultem Wartungsperso-
30 nal zu beheben ist.

- Aus obigem geht hervor, daß das erfindungsgemäße Verfahren bzw.
die erfindungsgemäße Vorrichtung für alle IR-aktiven Isotope
anwendbar sind. Die Probenaufgabe kann sich je nach Art der
35 Probe hierbei unterscheiden. Dies bedeutet, daß sich z.B. iso-
topisches Wasser durch Verdampfen in die Küvette in den gasför-
migen Zustand versetzen läßt. Die Messung findet dann entspre-

- 1 chend dem oben beschriebenen Verfahren an gasförmigen Wassermolekülen statt.

Bezugszeichenliste:

- 5
- | | | | |
|----|-------------------------------------|-----|------------------------------|
| 1 | - Probenentnahmesystem | 34 | - Temperatursteuerleitung |
| 2 | - Probenbeutel | 38, | |
| 3, | | 39 | - Stromsteuerleitungen |
| 4 | - Magnetventil | 40 | - Stromsteuerungseinrichtung |
| 10 | 5 - Hauptleitung | 41 | - Stromleitung |
| | 6 - Evakuierungsleitung | 42 | - Datenausgang |
| | 7 - Pumpenmagnetventil | 43 | - Ausgabeeinheit |
| | 8 - Vakuumpumpe | | |
| | 9, | | |
| 15 | 10 - Filterflanken | | |
| | 11 - Meßleitung | | |
| | 12 - Meßmagnetventil | | |
| | 14 - Meßküvette | | |
| | 15 - Strahlengang | | |
| 20 | 16 - Laser | | |
| | 17 - Detektor | | |
| | 18 - Filter | | |
| | 19 - Detektorausgang | | |
| | 21, | | |
| 25 | 22 - Absorptionslinien | | |
| | 23 - Speicher | | |
| | 24 - Verstärker | | |
| | 25 - Signalverarbeitungseinrichtung | | |
| | 27 - Steuerleitung | | |
| 30 | 28 - Kühlkörper | | |
| | 29 - Temperaturregler | | |
| | 30 - Temperatursensor | | |
| | 31 - Temperaturmeßleitung | | |
| | 32 - Temperaturmeßeingang | | |
| 35 | 33 - Temperatursteuerausgang | | |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Konzentrationsbestimmung von Isotopen in einer Probe mittels Strahlungsabsorptionsspektrometrie, wobei die Dämpfung einer von einer Laserdiode erzeugten Strahlung, deren Wellenlänge über Einstellparameter (Temperatur, Strom) veränderbar ist, beim Durchgang durch die Probe festgestellt und aus dem Verhältnis der Dämpfungen bei Absorptionslinien der Isotopen die Konzentration hergeleitet werden,

g e k e n n z e i c h n e t durch folgende Schritte:

- die Wellenlänge der Strahlung wird auf eine zu messende schwache Absorptionslinie des häufigeren Isotops der Probe eingestellt, bei welcher eine geringe Dämpfung erfolgt;
- die Intensität der Strahlung bei dieser Wellenlänge nach Durchgang durch die Probe wird gemessen und gespeichert;

- 1 - die Strahlung wird auf eine zu messende starke Absorptions-
linie des selteneren Isotops der Probe eingestellt, bei wel-
cher eine größere Dämpfung erfolgt;
- 5 - die Intensität der Strahlung bei dieser Wellenlänge nach
Durchgang durch die Probe wird gemessen und gespeichert;
- aus den Intensitätsverhältnissen werden die Konzentrationen
der Isotopen hergeleitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
10 dadurch g e k e n n z e i c h n e t,
daß als Absorptionslinien solche gewählt werden, deren Absorp-
tionen in einem Verhältnis zwischen 0,5 und 1,5 zueinander
liegen.
- 15 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t,
daß die Absorptionslinien in ihrer gesamten Breite durch suk-
zessive Verschiebung (scannen) der Wellenlänge der Strahlung
abgetastet, die resultierenden Intensitäten festgestellt und
20 lediglich deren Minimalwerte (maximale Absorption) weiterver-
wendet werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t,
25 daß die Wellenlänge der Strahlung sukzessiv verschoben und die
Intensitäten der Strahlung neben den Absorptionslinien als für
den Untergrund bezeichnende Korrekturwerte festgestellt und ge-
speichert werden.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t,
daß man die Wellenlänge in diskreten Schritten verschiebt und
die Schrittbreite über die Breite der Absorptionslinien gerin-
ger als in den übrigen Bereichen einstellt.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t,
daß die Intensität der Strahlung bei einer Absorptionslinien-

1 breite von $\Delta\lambda$ über eine Gesamtbreite von im wesentlichen $4\Delta\lambda$
betrachtet wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Vielzahl von Absorptionslinien im Bereich um mindestens eine der interessierenden (schwachen oder starken) Absorptionslinien (des häufigeren bzw. selteneren Isotops) als Muster speichert ("Atlas"), die Wellenlänge der Strahlung über
10 diesen Bereich verändert, das Muster der Intensität der Strahlung nach Durchgang durch die Probe feststellt und eine Kalibrierung der Einstellparameter (Temperatur, Strom) anhand eines Vergleichs des gespeicherten mit dem festgestellten Muster durchführt.

15

8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den Vergleich über eine Kreuzkorrelation zwischen gespeichertem und festgestelltem Muster durchführt.

20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß man in einem Erkennungsschritt die Wellenlänge der Strahlung so lange verstellt, bis eine Übereinstimmung der festgestellten Amplitudenverhältnisse der Absorptionslinien zueinander mit den Amplitudenverhältnissen der gespeicherten Absorptionslinien besteht und dann die zu messenden Absorptionslinien bestimmt.

30

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die Strahlung nach Durchgang durch die Probe einer Bandfilterung unterwirft, deren Durchlaßband die beiden Absorptionslinien eng umfaßt.

35

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Kalibrierung der Einstellparameter in Übereinstimmung

- 1 mung mit der Bandfilterung durchführt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß man bei der Bestimmung des Isotopenverhältnisses von $^{12}\text{CO}_2$
zu $^{13}\text{CO}_2$ insbesondere zur Atemgasanalyse die Wellenlänge auf
die Absorptionslinien mit $2295,796\text{ cm}^{-1}$ und $2295,846\text{ cm}^{-1}$ ein-
stellt.
- 10 13. Vorrichtung zur Konzentrationsbestimmung von Isotopen in
einer Probe mittels Strahlungsabsorptionsspektrometrie, mit
einer Laserdiode (16), deren Strahlungswellenlänge einstell-
bar ist, mit einer steuerbaren Kühleinrichtung (28) zum Kühlen
15 der Laserdiode (16), mit einer steuerbaren Stromsteuerereinrich-
tung (40) zum Zuführen von Strom zur Laserdiode (16), mit einer
Detektoreinrichtung (17) zum Umwandeln einer Strahlung aus der
Laserdiode (16) nach Durchlaufen der Probe, mit einer Signal-
verarbeitungseinrichtung (25), die mit der Stromsteuerungsein-
richtung (40) und der Detektoreinrichtung (17) verbunden ist,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß die Signalverarbeitungseinrichtung (25) Speichereinrich-
tungen (23) umfaßt und derart ausgebildet ist, daß die Wel-
lenlänge der Strahlung auf eine zu messende schwache Absorp-
tionslinie des häufigeren Isotops in der Probe einstellbar
25 ist, bei welcher eine geringere Dämpfung erfolgt, daß die In-
tensität der Strahlung bei dieser Wellenlänge nach Durchgang
durch die Probe meßbar und abspeicherbar ist, daß die Strah-
lung auf eine zu messende starke Absorptionslinie des seltene-
ren Isotops der Probe einstellbar ist, bei welcher eine größe-
30 re Dämpfung erfolgt, daß die Intensität der Strahlung bei die-
ser Wellenlänge nach Durchgang durch die Probe meßbar und spei-
cherbar ist, und daß aus den Intensitätsverhältnissen die Kon-
zentrationen der Isotope herleitbar sind.
- 35 14. Vorrichtung nach Anspruch 13,
gekennzeichnet durch
ein schmalbandiges Filter (18), insbesondere einen Monochroma-
tor oder ein Etalon, das im wesentlichen unmittelbar vor der

1 Detektoreinrichtung (17) angeordnet ist.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß die Laserdiode (16) eine Doppelheterostruktur-Laserdiode,
insbesondere eine Bleitelluriddiode ist.

16. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13
bis 15 zur Atemgasanalyse.

10

15

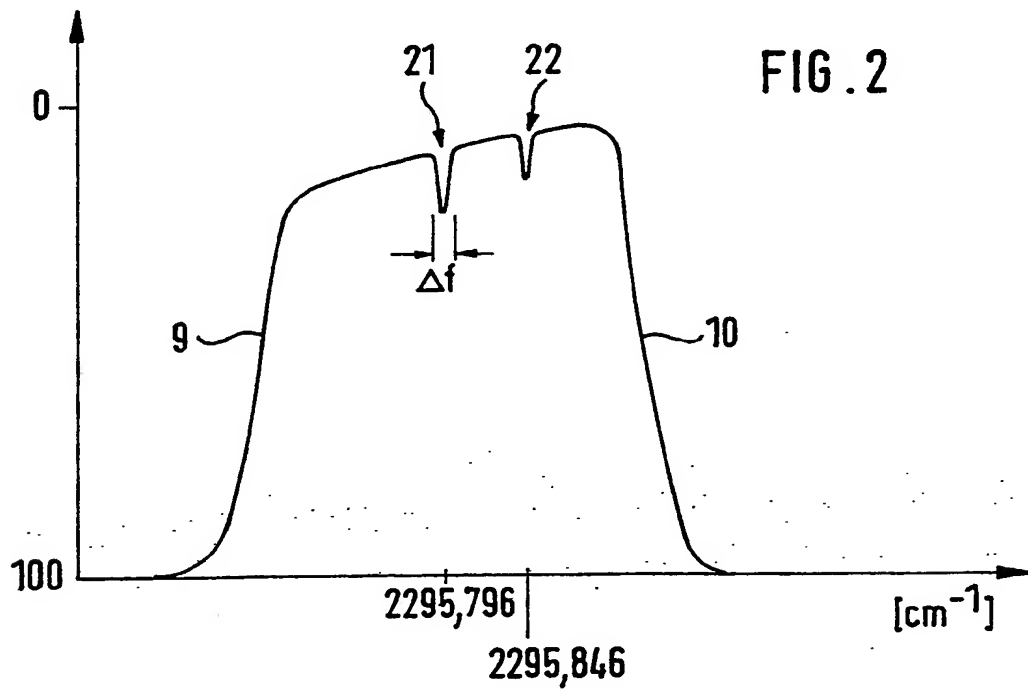
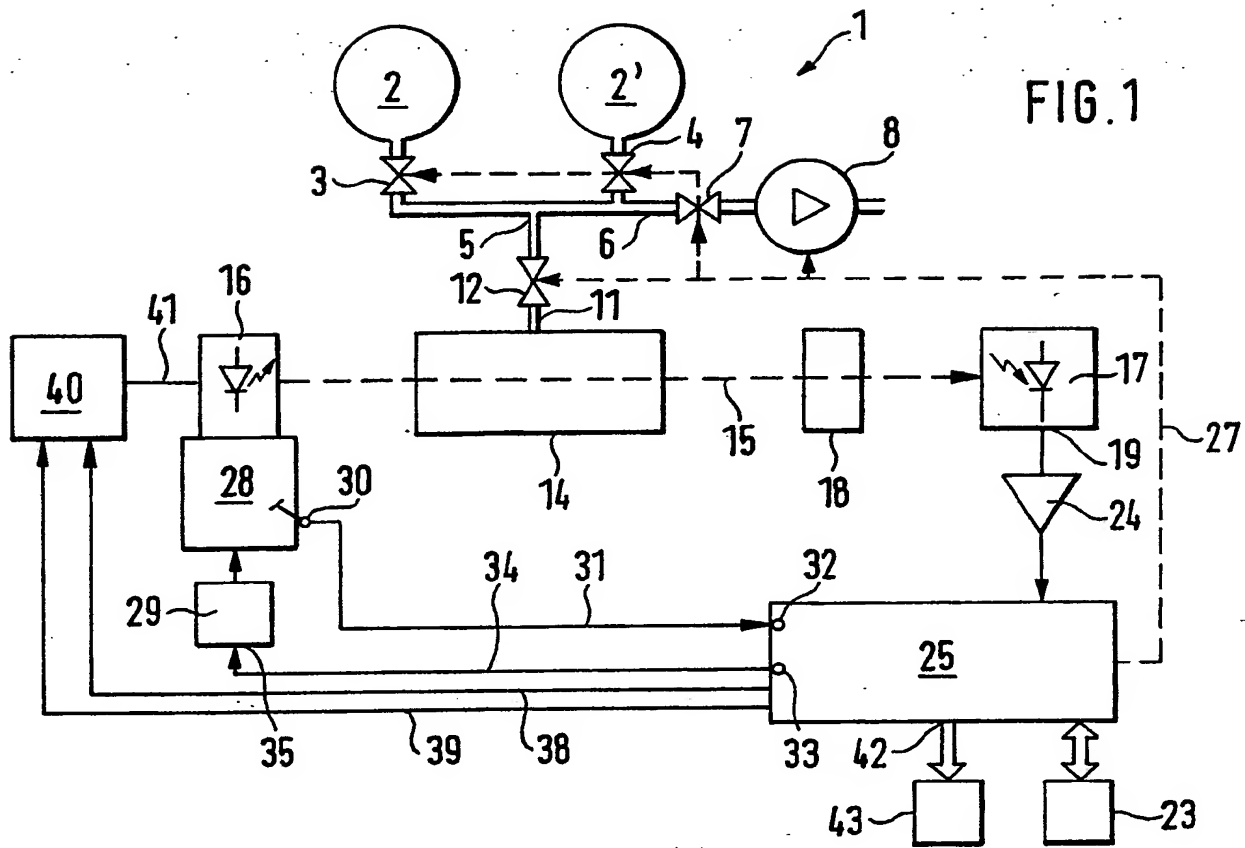
20

25

30

35

1/1



ERSATZBLATT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00031

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ G01N 21/39		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	G01N 21/39	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	US, A, 4684805 (P.S. LEE et al.) 4 August 1987 see column 2, line 42 - column 5, line 35 (cited in the application)	1, 13
Y	WO, A, 8903028 (VICTORIA UNIV. OF MANCHESTER) 6 April 1989 see page 5, line 2 - page 7, line 22; page 8, last paragraph - page 9 - line 16	1-5, 7, 10, 11, 13, 15
Y	Applied Physics, vol. 24, No. 4, April 1981 Springer-Verlag (Heidelberg, DE) D. Labrie et al.: "Radiocarbon dating by infrared laser spectroscopy" pages 381-386 see page 383; page 384 - 370 K (18)	1-3, 13, 14
Y	GB, A, 2165640 (STC PLC) 16 April 1986 see page 2, line 23 - page 3, line 51	1, 13, 14

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
8 April 1991 (08.04.91)		15 May 1991 (15.05.91)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9100031

SA 43412

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 19/04/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4684805	04-08-87	US-E- RE33493	18-12-90
WO-A- 8903028	06-04-89	AU-A- 2429488	18-04-89
GB-A- 2165640	16-04-86	None	

EPO FORM P0419

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/00031

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ G 01 N 21/39		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	G 01 N 21/39	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸ .		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	US, A, 4684805 (P.S. LEE et al.) 4. August 1987 siehe Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 5, Zeile 35 in der Anmeldung erwähnt <div style="text-align: center;">---</div>	1,13
Y	WO, A, 8903028 (VICTORIA UNIV. OF MANCHESTER) 6. April 1989 siehe Seite 5, Zeile 2 - Seite 7, Zeilen 22; Seite 8, letzter Abschnitt - Seite 9 - Zeile 16 <div style="text-align: center;">---</div>	1-5,7,10, 11,13,15
Y	Applied Physics, Band 24, Nr. 4, April 1981, Springer-Verlag (Heidelberg, DE) D. Labrie et al.: "Radiocarbon dating by infrared laser spectroscopy", Seiten 381-386 <div style="text-align: center;">./.</div>	1-3,13,14
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. April 1991		15. 05. 91
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		miss T. MORTENSEN

III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>siehe Seite 383; Seite 384 - 370 K (18)</p> <p>---</p> <p>GB, A, 2165640 (STC PLC) 16. April 1986 siehe Seite 2, Zeile 23 - Seite 3, Zeile 51</p> <p>-----</p>	1,13,14

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9100031
SA 43412

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 19/04/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4684805	04-08-87	US-E- RE33493	18-12-90
WO-A- 8903028	06-04-89	AU-A- 2429488	18-04-89
GB-A- 2165640	16-04-86	Keine	

EPO FORM P0413

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)